

広島県河川水中における除草剤ジウロンの濃度, 分解速度, 半減期, 分解産物に関する研究

佐久川 弘*・田原康作*・青木一兼**
荒井直朋**・中谷暢丈***・竹田一彦*

(2009年3月18日受付, 2009年12月19日受理)

Studies on concentration, decomposition rate, half-life time and degradation products of herbicide diuron in river waters of Hiroshima prefecture, Japan

Hiroshi SAKUGAWA*, Kosaku TAHARA*, Kazutomo AOKI**, Naotomo ARAI**,
Nobutake NAKATANI*** and Kazuhiko TAKEDA*

- * Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University,
1-7-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8521, Japan
** Faculty of Integrated Arts & Sciences, Hiroshima University,
1-7-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8521, Japan
*** Department of Biosphere and Environmental Sciences,
Rakuno Gakuen University,
582 Bunkyo-dai-Midorimachi, Ebetsu, Hokkaido 069-8501, Japan

Diuron (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea) is a heavily applied herbicide for both agricultural, other than rice paddies, and non-agricultural uses. In this study, we measured the concentration of diuron in river waters in Hiroshima prefecture, Japan, and determined photochemical and biological degradation rates, half-life and its degradation products. From April to October in 2004, water was taken from the Kurose and Ashida rivers. Diuron was extracted by solid phase extraction and then measured by high performance liquid chromatography with UV detection. The concentration range of diuron in the river water analyzed was $0.35\sim 3.6\ \mu\text{g L}^{-1}$ (av. $0.69\ \mu\text{g L}^{-1}$). The photochemical decomposition rate of diuron added into the rivers was determined by irradiation for several hours of the collected water samples using a solar simulator, or by using natural sunlight for 12-25 days. The direct photolysis constant of diuron in water was $k_{\text{DP}} = 3.38 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$ when the photolysis rate constant was normalized to the solar noon conditions of 34°N in spring. The indirect photolysis constant via oxidation with hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) was determined as $k_{\text{IP}} = 9.29 \times 10^9\ \text{M}^{-1}\ \text{s}^{-1}$. In the Kurose river, the half-life of diuron by direct, indirect and total photolysis was estimated as 5.7, 5.8~43 and 2.9~5.0 h, respectively. The half-life of diuron was 9~38 d when the water samples were irradiated using natural sunlight (October-December, 2006). Biodegradation of diuron was examined by incubating unfiltered river waters containing diuron at 21°C in the dark for three months. The biodegradation half-life of was 602~814 d. The degradation products of diuron through photo and biodegradation processes were analyzed by liquid chromatography - mass spectrometry and gas

* 広島大学大学院生物圏科学研究科
〒739-8521 広島県東広島市鏡山1-7-1
** 広島大学総合科学部
〒739-8521 広島県東広島市鏡山1-7-1

*** 酪農学園大学環境システム学部生命環境学科
〒069-8501 北海道江別市文京台緑町582

chromatography - mass spectrometry. 3-(3-chloro-4-hydroxyphenyl)-dimethylurea, 3-(4-chloro-3-hydroxyphenyl)-dimethylurea and 3,4-dichloroaniline were identified, but other 4 compounds were not. It was estimated that a significant portion of diuron discharged into river water in Hiroshima prefecture was transported into the Seto Inland Sea, without any or with only a little degradation; thus being a potential source of pollution in coastal waters.

Key words: Herbicide, Diuron, River water, Hiroshima prefecture

1. はじめに

除草剤 ジウロン (3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea 又は DCMU) は、雑草の発芽を抑制する土壌処理剤 (金澤, 1992) として、世界中で広く用いられている。世界での生産量は、年間14,000~16,000 tに達している (RPA, 2000)。日本においても、カーメックス D (デュポン社)、クサウロン (住友化学)、ダイロン (保土谷化学工業) といった商品名で、水田以外の農耕地や非農耕地 (家庭、道路や鉄道の線路脇) などで、除草剤として最もよく使われている (日本植物防疫協会, 2004)。近年は、トリブチルスズに代わる船底塗料剤としても使用されている (Omae, 2003)。平成15年度の日本におけるジウロンの推計年間排出量は、207,682 kgと報告されている (経済産業省製造産業局化学物質管理課, 2004)。

ジウロンの蒸気圧 (0.009 mPa, 25°C) とヘンリー定数 (0.051 Pa m³mol⁻¹) の値は低く、ジウロンは不揮発性といえる。この為、使用されたジウロンは大気中へ気散することなく、天然水中や土壌中に存在する (RPA, 2000; Giacomazzi and Cochet, 2004)。日本における河川水中ジウロンの測定例は少ないが、外国では多くの報告例がある。フランスの Morbras 川と Reveillon 川では、5月下旬~7月中旬にかけて上流および下流のすべての試料から0.1 μg L⁻¹以上のジウロンが検出され、降雨時に最高8.7 μg L⁻¹の濃度が検出された (Blanchoud *et al.*, 2004)。イギリスでは、都市地域の河川で1.06 μg L⁻¹のジウロンが検出された (Revitt *et al.*, 2002)。また、ドイツでは都市地域で最高0.4 μg L⁻¹、郊外地域で最高1 μg L⁻¹のジウロンが検出された (Nitschke and Schüssler, 1998)。

ジウロンは、水生生物への毒性が強いとされている (安全衛生情報センター, 2008)。オーストラリアのグレートバリアリーフにおけるサンゴや藻場の衰退に、サトウキビのプランテーションなどで広く用いられるジウロンが関与している可能性が指摘されている (Haynes *et al.*, 2000; McMahon *et al.*, 2005; Negri

et al., 2005)。Watanabe *et al.* (2006) は、1および10 μg L⁻¹のジウロンを10日間稚サンゴに投与する実験を行った結果、褐虫藻がそれぞれ10~20%および20~30%減少し、サンゴの白化現象を招くことを明らかにした。Okamura *et al.* (2003) は、瀬戸内海を含む西日本沿岸および琵琶湖の水中ジウロン濃度を測定し、121試料の86%でジウロンを検出し、最高濃度は3.5 μg L⁻¹であったことを報告している。沿岸水中ジウロンの発生源として、Okamura (2002) は船底塗料剤の可能性を指摘している。イギリスの沿岸水においても、最高濃度6.7 μg L⁻¹に達するジウロン汚染が報告されている (Thomas *et al.*, 2001)。さらに、ジウロンは環境中で分解され、3,4-ジクロロアニリン (3,4-DCA) (Salvestrini *et al.*, 2002) や3,4-ジクロロフェニル尿素 (Tixier *et al.*, 2001; Fernandez-Alba *et al.*, 2002) のような、毒性や残留性が高い分解産物を生じることも報告されている。このうち3,4-DCAは、ジウロンよりも水生生物への毒性が強いので、水界生態系への影響が懸念されている (Giacomazzi and Cochet, 2004)。このような背景から、ジウロンの環境中における動態を明らかにすることは、汚染の実態の把握やその生態学的影響を評価する上で重要であると言える。

一般的に、環境中に排出された農薬は、主に二つの経路で分解される。すなわち、微生物による生物学的分解 (生分解) と光分解や加水分解のような化学的分解である。ジウロンは、180~190°Cの温度まで分解せず、常温及び中性条件下では加水分解の半減期が500日以上と長い (安全衛生情報センター, 2008)。よって、自然環境下での主要な分解経路は、生分解と光分解であると考えられる。ジウロンの生分解に関する研究はすでに行われており (Cullington and Walker, 1999; Gooddy *et al.*, 2002)、これまでに微生物種の同定やその分解能力についても考察されている (Vroumsia *et al.*, 1998)。しかしながら、その多くは土壌中の微生物による分解に着目したものであり、河川水中に存在する微生物での生分解について研究さ

れたものは少ない。一方、光分解には、溶存有機物そのものが太陽光を吸収し分解される直接光分解、光化学反応過程で生成するヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$) 等の活性酸素による間接光分解がある。ジウロンの光分解に関して、これまでは直接または間接光分解のどちらかに注目し、室内実験で分解させる研究が行われてきた (Tanaka *et al.*, 1986; Jirkovsky *et al.*, 1997)。また、 TiO_2 や光フェントン反応などを用いて $\cdot\text{OH}$ を意図的に大量発生させることで、ジウロンを効率よく分解除去する論文も報告されている (Mazellier *et al.*, 1997; Macounova *et al.*, 2003; Malato *et al.*, 2003)。しかしながら、自然環境中では直接及び間接光分解が同時に進行する。また、天然水中でのジウロンと $\cdot\text{OH}$ との反応速度について定量的な評価が十分に行われておらず、その半減期も明らかでない。さらに、ジウロンの分解産物に関する情報も断片的である。

そこで本研究では、ジウロンの汚染が進んでいると考えられる広島県内の河川水試料中濃度を測定し、その分布や季節変化を調べ、ジウロンの発生源に関する考察を行った。さらに室内実験により、生分解速度および疑似太陽光源もしくは自然太陽光のもとでの光化学的分解速度から天然水中における半減期を求めることで、ジウロンの生物学および光分解を定量的に評価した。また、液体クロマトグラフ—質量分析計 (LC-MS) やガスクロマトグラフ—質量分析計 (GC-MS) を用いて分解生成物の同定を行った。これらを総合的に考察することで、ジウロンの河川水中における動態と分解様式を明らかにし、広島県河川における汚染の実態や水界生態系への影響を評価することを研究の目的とした。

2. 実 験

2.1 採取地点

河川水試料の採取は、広島県内を流れる芦田川及び黒瀬川で行った。広島県東部を流れる芦田川は、流域面積 860 km^2 、流路延長 406 km の一級河川である。上流域は農地を多く有する世羅台地を通過し、下流域は広島県第二の都市である福山市を通過して瀬戸内海に流入する、中国地方において最も汚染の進んだ一級河川として知られている。一方黒瀬川は、広島県中央部を流れ、流域面積 239 km^2 、流路延長 105 km の二級河川である。上流から中流域にかけて、東広島市を通過し、下流域で広島県第三の都市である呉市を経て瀬戸内海に流入する。近年の東広島市の急速な都市化に

伴い、汚染が進んでいる河川である (小倉・中坪, 2004)。2004年4月から10月にかけて、芦田川の赤屋川と山手橋の2地点、黒瀬川の御園宇および樋の詰橋の2地点、計4地点において試料水の採取を行った (Fig. 1)。芦田川の赤屋川は、農耕地帯を通過している上流域に位置し、農耕地で使用されたジウロンが流出していると考えられる地点である。また、山手橋は都市部を流れる下流域で、有機汚濁が進んでいると考えられる。一方、黒瀬川の中流の2地点の間には東広島市街地や下水処理場が立地しており、無機イオン類や溶存有機炭素 (DOC) 濃度は下流に行くほど高い傾向にある。また、BODは1990年代前まで東広島市街地に位置する和泉橋 (御園宇から 2 km 上流) で最も高い値を示していたが、2000年代は生活排水処理施設の普及によって低くなり、下水処理場の下流に位置する樋の詰橋で最も高い値を示している (小倉・中坪, 2007)。

2.2 河川水試料の採取

採水は、降雨後1日以上経過し、河川水位が安定した時に行った。ジウロン測定用試料は、アセトンとヘキサンで洗浄した褐色瓶を用い、陽イオン、陰イオン及びDOC測定用試料は、 450°C で2時間加熱処理した褐色瓶に入れた。また採水時には、気温 (水銀温度計)、水温、電気伝導度 (HORIBA, カスタニー ACT pHメータ)、pH (HORIBA, twin pHメータ) を測定した。各試料は、クーラーボックスで低温に保ちながら持ち帰り、前処理を行うまで冷蔵庫で保存した。

2.3 河川流量データ

御園宇、樋の詰橋及び山手橋については広島県防災情報システム (2004)、赤屋川については国土交通省水文水質データベース (2004) より採水時の水位データを入手し、水位流量式 (H-Q式) (御園宇、赤屋川は広島県から、山手橋は国土交通省福山河川国道事務所から入手) から採水時の流量を求めた。なお、採水時間と水位観測時間が異なる場合、採水時に最も近い水位観測データを用いて流量を計算した。

2.4 雨量データ

広島県防災情報システム (2004) から調査地点最寄りの雨量観測局として、御園宇は東広島雨量観測局、樋の詰橋は郷曾雨量観測局、赤屋川は世羅雨量観測局、山手橋は福山土木雨量観測局の雨量データを用いた。

2.5 ジウロン排出量の推計

広島県におけるジウロンの推計排出量は、平成14



Fig. 1 Sampling sites of waters in the Kurose and Ashida rivers in southern area of Hiroshima prefecture. Namitakiji, Izumibashi, Misonou, Hinotsumebashi and Kurose Bunka Center are the names of sampling site along the Kurose river. Akayagawa and Yamatebashi are those along the Ashida river.

年度 PRTR 届出外排出量推計中に記載された広島県における農薬に係る適用分野別・対象化学物質別の排出量推計結果（経済産業省製造産業局化学物質管理課，2004）を用いた。市町村別の排出量は，以下の手順によって推計を行った。

$$\begin{aligned} & \text{(市町村各適用対象別排出量)} \\ & = \text{(広島県における各適用対象別推計排出量)} \\ & \times \text{(市町村各適用対象別面積)} \\ & \div \text{(広島県各適用対象別面積)} \end{aligned}$$

2.6 流出負荷量の計算方法

各調査地点におけるジウロン濃度と河川流量から，ジウロンの流出負荷量を計算した。各調査地点の採水時における流出負荷量は，各農薬の濃度に採水時の流量を乗じて求めた。

2.7 河川水試料の前処理

試料の前処理は，Derbalah *et al.* (2003) の方法に基づいて次の手順で行った。河川水試料1 Lを450°Cで1時間加熱処理した Advantec 製ガラス繊維ろ紙（GC-50，保留粒径0.45 μm）でろ過した後，ろ紙上の残渣を20%アセトン溶液5 mLを用いて10分間超音波抽出したものをろ液に加え，抽出用試料溶液とした。Waters 製固相抽出カートリッジ（Oasis® HLB

3 cc, 60 mg）に，ジクロロメタン5 mL，メタノール5 mL，Milli-Q 水5 mLを順に加えてコンディショニングした後，塩酸でpH 3に調整した抽出用試料溶液を10~20 mL min⁻¹の流速で通水した。さらに，10 mL超純水を通水した後，約1時間アスピレータで大気吸引することでカートリッジ固相を乾燥させた。乾燥した固相に5 mLジクロロメタンを添加して遠沈管中に溶出させた後，窒素ガス気流下で濃縮乾固させ，内標準物質として10 ppm フェナントレン-d₁₀溶液を50 μL添加し，さらにアセトン1 mLを加えた。これを，窒素ガス気流下でおよそ200 μLに濃縮したものを測定用試料とした。この前処理は，採水後一週間以内に行った。

2.8 ジウロン及び分解産物の測定

ジウロン及びその分解生成物は，Jirkovsky *et al.* (1997) の方法に従い高速液体クロマトグラフ（HPLC）を用いて行った。溶離液（アセトニトリル：水=40：60，v/v）は，ポンプ（島津製作所，LC-10 Ai）により流速1 mL min⁻¹で流した。注入された測定用試料（50 μL）は，40°Cのカラムオープン（島津製作所，CTO-10AC）内のカラム（Supelco，SUPELCOSILTM LC-18，長さ25 cm，内径4.6 mm，粒

子径 $5\mu\text{m}$)にてジウロンとその分解生成物を分離後、測定波長 254nm の紫外可視吸光度検出器(島津製作所, SPD-10AV)により測定した。検量線の最低濃度($50\mu\text{g L}^{-1}$, $2.1\times 10^{-7}\text{M}$)を連続5回測定し、そのピーク面積の標準偏差の3倍から求めた検出限界値は、 $3.4\mu\text{g L}^{-1}$ ($1.5\times 10^{-8}\text{M}$)であった。固相抽出も含めた分析操作全体の検出限界値は、 6.8ng L^{-1} ($3.0\times 10^{-11}\text{M}$)であった。

ジウロン分解生成物の同定には、LC-MS(Waters, E2695)を用いた。注入した測定用試料($50\mu\text{L}$)は、溶離液(メタノール:水=52:48)をポンプ(Waters, 2695)により流速 1mL min^{-1} で流し、カラム(Supelco, SUPELCOSILTM LC-18, 長さ 25cm , 内径 4.6mm , 粒子径 $5\mu\text{m}$)にて分離後、フォトダイオードアレイ(Waters, 996)及び質量検出器(Waters, ZQ 2000)にて分析した。

3,4-DCAの測定には、GC-MS(Hewlett-Packard, HP6890)を用いた。シリカキャピラリーカラムとしてG. L. Science社TC-5($30\text{m}\times 0.25\text{mm}$, 膜厚 $0.25\mu\text{m}$)を用い、キャリアーガスとしてヘリウムガスを 1.0mL min^{-1} で流した。注入口(250°C)に試料($2\mu\text{L}$)をスプリットレスモードで注入後、カラム温度を 50°C (1min 保持)から 5°C min^{-1} で 300°C (5min 保持)まで上昇させ、電子衝撃イオン化法(230°C)でイオン化した後、質量分析計(Hewlett-Packard, MS5973)にて分析した。

2.9 光分解実験

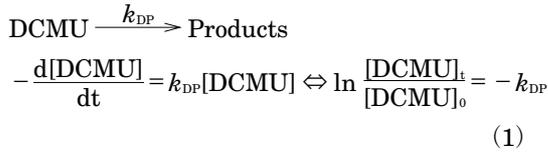
2.9.1 光分解実験用試料の採水 疑似太陽光照射用河川水試料として、2005年10月11日芦田川の赤屋川と山手橋、2006年7月12日黒瀬川の樋の詰橋とその下流に位置する黒瀬文化センター前にて採取した河川水を使用した。また、自然太陽光照射用および生分解用河川水試料として、2006年10~12月にかけて黒瀬川の最上流に位置する並滝寺、西条市街地の和泉橋及び樋の詰橋の計3地点で採取した河川水を使用した。ポリエチレン製採取容器で採取した試料は、アセトン及びヘキサンであらかじめ洗浄した褐色瓶に入れ、クーラーボックス内で低温を保ちながら研究室に持ち帰った。これを 450°C で1時間加熱処理したガラス繊維ろ紙(Advantec, GC-50, 保留粒径 $0.45\mu\text{m}$)に続いて、ヌクレオポアフィルター(野村マイクロサイエンス, 孔径 $0.2\mu\text{m}$)でろ過することで微生物を取り除いた後、実験まで冷蔵庫内に保存した。

2.9.2 疑似太陽光照射による光分解実験 終濃度 10mg L^{-1} ($4.3\times 10^{-5}\text{M}$)となるようにジウロンを添加した河川水試料を石英製セル(広島大学特殊加工技術開発室作成, 容量 19mL)に入れ、テフロン栓で石英セルを密閉後、太陽光シミュレーター(Oriel, model 81160-1000)により光照射した。照射時には、マグネチックスターラーにより試料を十分に攪拌した。試料に照射される光は、Xeランプを光源とし、エアマスマフィルター(Oriel, AM 0及び1.0)を通過させることで、地表面に到達する自然太陽光の波長組成とほぼ同じである。照射した光強度は、新垣ほか(1998)に従い、2-ニトロベンズアルデヒドを用いた化学光量計による求め、光化学反応に関する測定値は、広島県東広島市1998年5月1日正午の光強度に標準化した。

2.9.3 自然太陽光照射による光分解実験 ろ過後の河川水試料に終濃度が 10mg L^{-1} となるようにジウロンを添加した溶液を 150mL ずつ石英製ボトル(容量約 200mL)に分取し、すり合わせのガラス製コックで密栓した。広島大学東広島キャンパスの屋外に設置したプラスチック製トレイにボトルを置き、トレイ内に常時水道水を流し入れることでボトルを冠水させた状態で自然太陽光を照射した。照射開始から数日ごとにボトル内の溶液を一部取り出し、ジウロン濃度を直接HPLCで測定した。この照射実験は、2006年10月、11月および12月に各月1回ずつ合計3回(照射日数:12~25日間)行った。実験期間の日射量は、広島大学東広島キャンパス内に設置した広島大学気象観測システム(2006)のデータを用い、1時間ごとの平均日射量を加算することで積算日射量を算出した。

2.9.4 $\cdot\text{OH}$ の測定 新垣ほか(1998)に従い、 $\cdot\text{OH}$ 生成速度の測定を行った。すなわち、ベンゼン(1.2mM)を添加した試料に太陽光シミュレーターを用いて光照射し、光化学的に生成した $\cdot\text{OH}$ をベンゼンに捕捉させ、反応により生成するフェノール濃度をHPLCで測定することで $\cdot\text{OH}$ 生成速度を求めた。 $\cdot\text{OH}$ 消失速度定数及び定常状態濃度($[\cdot\text{OH}]_{ss}$)は、新垣ほか(1999)に従い、添加するベンゼン濃度を変化させることにより求めた。

2.9.5 直接光分解による分解速度定数の算出 ジウロンの直接光分解定数 $k_{\text{Direct Photolysis}}$ (k_{DP})は、Milli-Q水に一定量のジウロンを溶かした後に照射実験を行い、以下の式より求めた。



k_{DP} : 直接光分解によるジウロンの分解速度定数 (s^{-1})

$[\text{DCMU}]_t$: t 秒後のジウロン濃度 (M)

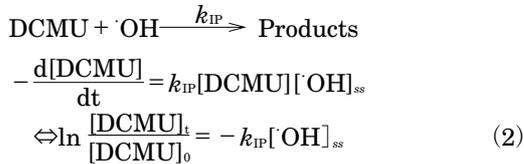
$[\text{DCMU}]_0$: ジウロン初期濃度 (M)

t : 照射時間 (s)

照射時間を横軸に、 $\ln([\text{DCMU}]_t/[\text{DCMU}]_0)$ を縦軸としてプロットし、その回帰直線の傾きから、直接光分解による分解速度定数 k_{DP} を算出した。

2.9.6 間接光分解による分解速度定数の算出

$\cdot\text{OH}$ によるジウロンの間接光分解速度定数 $k_{\text{Indirect Photolysis}} (k_{\text{IP}})$ は、Milli-Q 水に一定量のジウロンおよび硝酸イオンを加えた後に、あるいは河川水に一定量のジウロンを加えた後に、それぞれ照射実験を行った。その際、Milli-Q 水を用いた照射実験では、加える硝酸イオン濃度を変化させることにより、 $[\text{OH}]_{\text{ss}}$ を変えた。 $\cdot\text{OH}$ との反応のみで分解が進む場合、以下の式より求めることができる。



k_{IP} : 間接光分解によるジウロンの分解速度定数 ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)

$[\text{DCMU}]_t$: t 秒後のジウロン濃度 (M)

$[\text{DCMU}]_0$: ジウロン初期濃度 (M)

$[\text{OH}]_{\text{ss}}$: $\cdot\text{OH}$ 定常状態濃度 (M)

t : 照射時間 (s)

実験の結果、ジウロンは直接光分解された。そのため、照射時間を横軸に、 $\ln([\text{DCMU}]_t/[\text{DCMU}]_0)$ を縦軸として表すと、その回帰直線の傾きは、直接光分解と間接光分解を合わせた分解速度を表す。この回帰直線の傾きから、直接光分解の分解速度定数 (k_{DP}) を差し引くことで、間接光分解のみの分解速度 $-k_{\text{IP}}[\text{OH}]_{\text{ss}}$ が得られる。そして、 $[\text{OH}]_{\text{ss}}$ が既知であれば間接光分解の分解速度定数 k_{IP} を求めることが出来る。

2.9.7 半減期の算出 直接光分解による半減期は、以下の式で表すことが出来る。

$$t_{1/2 \text{ DP}} = \frac{\ln 2}{k_{\text{DP}}} \quad (3)$$

$t_{1/2 \text{ DP}}$: 直接光分解による半減期 (s)

k_{DP} : 直接光分解による分解速度定数 (s^{-1})

また、 $\cdot\text{OH}$ との反応によるジウロンの半減期は、以下のように表される。

$$t_{1/2 \text{ IP}} = \frac{\ln 2}{k_{\text{IP}}[\text{OH}]_{\text{ss}}} \quad (4)$$

$t_{1/2 \text{ IP}}$: 間接光分解による半減期 (s)

k_{IP} : 間接光分解による分解速度定数 ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)

$[\text{OH}]_{\text{ss}}$: $\cdot\text{OH}$ 定常状態濃度 (M)

自然環境下での河川水中では、これら直接光分解と間接光分解は同時に起きている為、河川水中における実際の半減期を以下のように求めた。

$$t_{1/2 \text{ total}} = \frac{\ln 2}{k_{\text{DP}} + k_{\text{IP}}[\text{OH}]_{\text{ss}}} \quad (5)$$

$t_{1/2 \text{ total}}$: 直接及び間接光分解を含めたジウロンの半減期 (s)

k_{DP} : 直接光分解による分解速度定数 (s^{-1})

k_{IP} : 間接光分解による分解速度定数 ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)

$[\text{OH}]_{\text{ss}}$: $\cdot\text{OH}$ 定常状態濃度 (M)

自然太陽光によるジウロンの半減期 $t_{1/2 \text{ Natural Sunlight}} (t_{1/2 \text{ NS}})$ は、別途求めたジウロン分解速度定数 $k_{\text{Natural Sunlight}} (k_{\text{NS}})$ から、添加したジウロンの半分が分解するのに必要な日射量を求め、それを1日の日射量で割ることにより求めた。光照射実験時における平均日射量は、広島大学気象観測システム (2006) の観測データを用いた。

2.10 生分解実験

未ろ過の河川水試料を用いて終濃度 10 mg L^{-1} のジウロン溶液を調製し、 150 mL ずつ 250 mL 三角フラスコに分取した。これを暗所 21°C の日本医化器械製作所製バイオトロン (LH-200-RDSCT) 内のマルチシェーカー (東京理化器械, MMS-310) 上で 80 rpm で振とうしながら3ヶ月間分解実験を行った。コントロールとして、Milli-Q 水に同濃度のジウロンを添加したものをを用いた。生分解によるジウロンの半減期 ($t_{1/2 \text{ BD}}$) は、別途求めたジウロン分解速度定数 $k_{\text{Biological Degradation}} (k_{\text{BD}})$ から、添加した物質の半分が分解するのに必要な日数を計算することにより求めた。なお、Milli-Q 水にジウロンを同様に添加したものは、ジウロンの分解はほとんど見られなかった。

2.11 陰イオン、陽イオン及び DOC の測定

陰イオン (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- 及び SO_4^{2-}) 及び陽イ

オン (Na⁺, K⁺ 及び NH₄⁺) は, それぞれ Dionex 製 (DX-150) 及び Yokogawa 製 (IC-7000) イオンクロマトグラフを用いて測定した。DOC 濃度は, 島津製全有機炭素計 (TOC-5000A) を用いて測定した。

3. 結果および考察

3.1 河川水中ジウロン濃度

ジウロン濃度の測定に使用した河川水試料 (2004年4~10月) の pH, 電気伝導度, 主要化学成分の平均濃度を Appen. 1 に示す。芦田川及び黒瀬川ともに塩化物イオン, 硝酸イオン, 硫酸イオン濃度は数十~数百 μM と高く, 比較的汚染の進んだ河川水であると判断される。採水期間 (2004年4~10月) 中の総降水量は, 樋の詰橋で1,307 mm, 御園宇で1,403 mm, 赤屋川で1,330 mm, 山手橋で864 mm であり, 山手橋では他地点よりもやや少なかった。

ジウロンは, 芦田川および黒瀬川の4調査地点のすべての試料において検出された (4地点の平均濃度: 0.35~0.97 μg L⁻¹, Table 1)。最高濃度を比較すると, 御園宇で最も濃度が高く (3.6 μg L⁻¹), 他の調査地点においても, 赤屋川で2.1 μg L⁻¹, 樋の詰橋で1.1 μg L⁻¹, 山手橋で0.48 μg L⁻¹ と比較的高い値であった。筆者らが2001~2002年において黒瀬川の樋の詰橋を含む5地点で河川水中の農薬濃度の測定を行ったところ, 19種類の農薬 (殺菌剤, 殺虫剤, 除草剤) を検出したが, 個々の農薬の濃度範囲は数~数十 ng L⁻¹ であり, 農薬合計濃度でも272~418 ng L⁻¹ だった (Derbalah *et al.*, 2003)。したがって, 本研究で測定した河川水中ジウロンの平均濃度は, 他の全ての農薬の合計濃度と匹敵するものであり, ジウロンによる汚染が顕著であることを示す結果になった。

黒瀬川の御園宇では4~10月にかけて1週間おきに試料採取・測定を行ったところ, 5月7日 (3.6 μg L⁻¹) と7月23日 (2.2 μg L⁻¹) に高濃度がみられ, また4月16日~6月10日にかけて1 μg L⁻¹ 以上の比較的

高濃度が連続して検出された (Fig. 2 a)。毎月測定した樋の詰橋においても, 5月にその濃度が最も高く (Fig. 3 a), 黒瀬川の中流域ではジウロンが春季に主に使用されていると推察される。平成14年度の PRTR 届出外排出量の推計結果によると, 広島県でのジウロンの使用用途として, 家庭やその他非農耕地, 果樹園など, 田畑以外での使用が大部分を占めており, 水田, ゴルフ場, 森林での使用は報告されていない (Table 2)。東広島では, 特に非農耕地及び家庭での使用がほとんどを占めていた。よって, 黒瀬川では東広島市市街地などの都市域から排出されたものが流入している可能性が考えられる。芦田川の赤屋川では, 8~10月に数回高濃度が検出され, 樋の詰橋とは時期が異なっていた。そのため, 赤屋川では黒瀬川とは異なる要因によってジウロンが排出されている可能性が考えられる。赤屋川が位置する世羅町では, 果樹園におけるジウロンの使用量が他の地点に比べて相対的に高いため, 果樹園からの流出が考えられるが, さらに詳細な調査が必要である。一方, 山手橋付近の福山市では, 4~5月に最も濃度が高く, 黒瀬川のそれと類似した季節変化を示した。これは, 福山市においてはジウロンの環境への排出源が, 主に家庭およびその他非農耕地であることと関係しているものと思われる。

3.2 ジウロンの流出負荷量

1週間おきに試料を採取した御園宇において, 測定したジウロン濃度に採水時の河川水量を乗じて求めた流出負荷量は, 濃度の季節的变化とほぼ同じパターンを示した (Fig. 2 b)。一方, 採水期間中の河川水量 (Fig. 2 c) は, これらとは異なる変化を示したことから, 水量とジウロン濃度や流出負荷量との関連性は低いと考えられる。

Fig. 3の各採取地点における月毎の流出負荷量の推移をみても, おおむね濃度の推移に準じていた。御園宇と樋の詰橋では5月12日, 6月10日に流出負荷量が高く, 7~9月ではほぼ一定であり, 10月14日には9月

Table 1 Concentration of diuron in waters collected at the sites of the Ashida and Kurose rivers.

| River and water sampling site | Sampling period | Sampling frequency | Number of diuron detection / water sampling | Max. concentration (μg L ⁻¹) | Ave. concentration (μg L ⁻¹) |
|-------------------------------|-----------------|--------------------|---|--|--|
| Ashida river | | | | | |
| Akayagawa | 2004.4~2004.10 | once / month | 7/7 | 2.1 | 0.86 |
| Yamatebashi | 2004.4~2004.10 | once / month | 7/7 | 0.48 | 0.35 |
| Kurose river | | | | | |
| Misonou | 2004.4~2004.10 | once / week | 29/29 | 3.6 | 0.97 |
| Hinotsumebashi | 2004.4~2004.10 | once / month | 7/7 | 1.1 | 0.59 |

13日の約4分の1に減少した。一方、芦田川の赤屋川では、4~7月に関しては6月をピークとした御園宇および樋の詰橋とよく似た流出負荷量の推移を示しているが、8~10月では高い値を示し、御園宇および樋の詰橋とは違った負荷推移を示した。これは、ジウロンの排出量がこの時期に大きかったことが影響していると思われる。山手橋では、5月12日から6月10日にかけて流出負荷量の急な増加がみられたが、その後は御園宇や樋の詰橋と同様に7~9月はほぼ一定であり、10

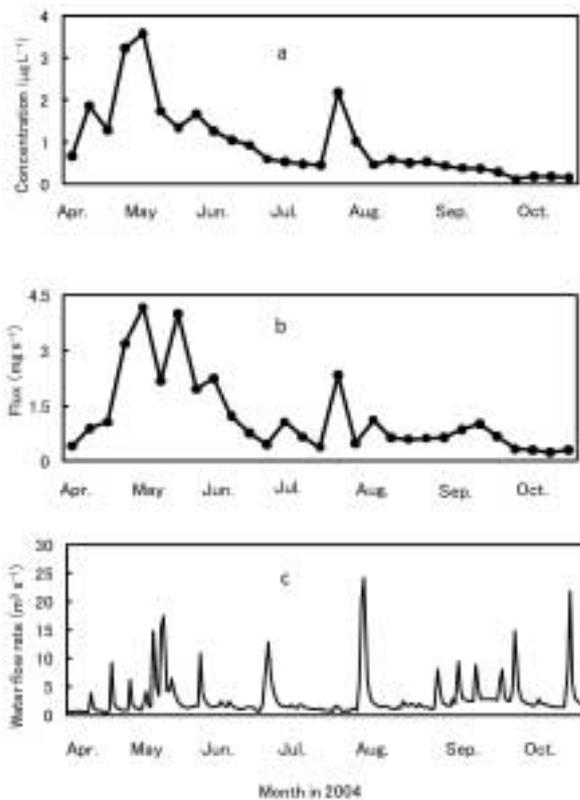


Fig. 2 Weekly variation of concentration (a) and flux (b) of diuron, and daily water flow rate (c) from April to October in 2004 of the Kurose river at Misonou.

月に減少した。

3.3 疑似太陽光照射によるジウロンの光分解速度と半減期

ジウロンは、地表面に到達する自然太陽光の波長域、すなわち波長300 nm以上に吸収帯を有する。この為、まず直接光分解による分解速度定数 k_{DP} を求めた。疑似太陽光照射装置を用いて $500 \mu\text{g L}^{-1}$ のジウロン溶液 (Milli-Q 水) に光照射を行ったところ、照射10時間後には約48%が分解された。この照射実験の結果から照射時間と $\ln([\text{DCMU}]_t/[\text{DCMU}]_0)$ との回帰式を求めたところ、この回帰式は直線性を示したことから、ジウロンは擬一次的に直接光分解していた。この回帰式の傾きより、分解速度定数 $k_{DP} = 3.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ を求めた。

本研究では、 $\cdot\text{OH}$ によるジウロンの間接光分解を評価する際、硝酸イオンを $\cdot\text{OH}$ 生成源として用いた。

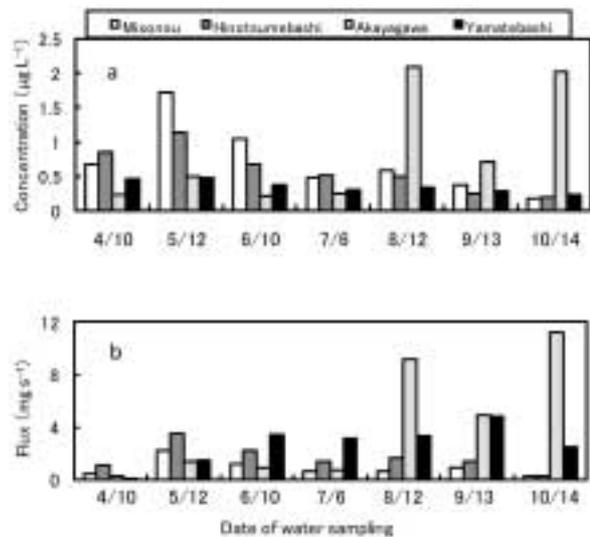


Fig. 3 Monthly variation of concentration (a) and flux (b) of diuron from April to October in 2004 of the Kurose and Ashida river waters.

Table 2 Estimated amount of diuron released into the environment in Hiroshima prefecture (kg y^{-1})*.

| Site | Paddy | Orchard | Field | House | Golf courses | Forest | Others | Total |
|--|-------|---------|-------|-------|--------------|--------|--------|--------|
| Sera town | - | 37.9 | 13.7 | 19.2 | - | - | 43.6 | 114.3 |
| Fukuyama, Kannobe, Fuchuu, Mitusugi area | - | 62.9 | 77.5 | 538.4 | - | - | 340.0 | 1018.8 |
| Higashi-Hiroshima city | - | 7.1 | 13.2 | 143.3 | - | - | 150.0 | 313.6 |
| Hiroshim prefecture | - | 1435 | 481 | 2529 | - | - | 2674 | 7120 |

* estimated from the Pollutant Release and Transfer Register data for Hiroshima prefecture in 2002

硝酸イオンからの $\cdot\text{OH}$ 生成速度定数は、1998年5月1日広島県東広島市正午の太陽光強度に補正して $1.75 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ ($n=2$)であり、文献値 ($2.56 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$; 竹田ほか, 2005) に比べて若干低い値であった。これを用いて、 $\cdot\text{OH}$ によるジウロンの間接光分解速度定数を求めた。 $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ジウロン溶液に終濃度 $400 \mu\text{M}$ となるように硝酸ナトリウムを添加した溶液に太陽光シミュレーターを用いて12時間光照射を行った。光照射2時間毎に、HPLCを用いてジウロン濃度を測定した。その結果、照射10時間後にはジウロンの72%が分解されており、 $\cdot\text{OH}$ との反応によりジウロンの光分解速度は加速されることが示唆された。照射時間を横軸に、 $\ln([\text{DCMU}]_t/[\text{DCMU}]_0)$ を縦軸としたグラフを作成すると、回帰式は直線性を示しており、ジウロンが擬一次的に分解していた。この照射実験では、直接光分解も同時に起きているため、この回帰式の傾きから、直接光分解の分解速度定数を引いたものが、 $\cdot\text{OH}$ による間接光分解速度 ($k_{\text{IP}}[\text{OH}]_{\text{ss}} = 3.26 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$) となる。別途得られた $[\text{OH}]_{\text{ss}}$ ($3.51 \times 10^{-15} \text{M}$) から、ジウロンの $\cdot\text{OH}$ による間接光分解速度定数 k_{IP} を求めると、 $9.29 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ であった。

河川水試料について、光分解実験により $[\text{OH}]_{\text{ss}}$ を求めた。光分解実験に用いた河川水試料のpHおよび主要化学成分濃度を Appen. 2に記す。試料水中の $[\text{OH}]_{\text{ss}}$ は、 $\cdot\text{OH}$ 生成速度と消失速度定数の商によって求められる。そこで、まず、これら $\cdot\text{OH}$ 生成速度と消失速度定数を求めた。河川水試料における $\cdot\text{OH}$ 生成速度は、 $4.6 \times 10^{-11} \sim 65.7 \times 10^{-11} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ であった。亜硝酸イオンと硝酸イオン濃度が高い黒瀬川において $\cdot\text{OH}$ 生成速度は高くなっており、それらが主要な $\cdot\text{OH}$ 生成源としての役割を果たしていることが示唆される。他の文献値における河川水の $\cdot\text{OH}$ 生成速度は、Zhou and Mopper (1990) が $13 \times 10^{-11} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、Mopper and Zhou (1990) が $42 \times 10^{-11} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ の値を報告している。また、Takeda *et al.* (2004) と

Nakatani *et al.* (2004) は黒瀬川の $\cdot\text{OH}$ 生成速度についてそれぞれ、 $1.7 \times 10^{-11} \sim 89.0 \times 10^{-11} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ 及び $7.0 \times 10^{-11} \sim 32.5 \times 10^{-11} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ という値を求めている。これらの値と比較し、本研究で得られた各河川中における $\cdot\text{OH}$ 生成速度は、平均的な値であるといえる。一方、本研究で得られた消失速度定数は、 $6.0 \times 10^4 \sim 34.6 \times 10^4 \text{s}^{-1}$ であり、高い値を示した黒瀬川試料中には、 $\cdot\text{OH}$ の消失先となりうる共存物質が多く存在していることが示唆される。これら $\cdot\text{OH}$ 生成速度と消失速度定数から求めた $[\text{OH}]_{\text{ss}}$ は、 $4.8 \times 10^{-16} \sim 35.8 \times 10^{-16} \text{M}$ であった。Brezonik and Brekken (1998) が $1.9 \times 10^{-16} \sim 10 \times 10^{-16} \text{M}$ 、Mopper and Zhou (1990) が $8.4 \times 10^{-16} \text{M}$ を、河川水中における $[\text{OH}]_{\text{ss}}$ として報告している。また、Nakatani *et al.* (2004) は黒瀬川の $[\text{OH}]_{\text{ss}}$ を、 $3.3 \times 10^{-16} \sim 8.4 \times 10^{-16} \text{M}$ と求めている。よって、本研究で得られた値は、これらと比較して妥当な値であるといえる。

直接光分解速度定数 k_{DP} 及び間接光分解速度定数 k_{IP} を用い、河川水中において光分解されるジウロンの半減期を求めた。その結果、直接光分解によるジウロンの半減期 ($t_{1/2 \text{ DP}}$) は5.7 hであり、 $\cdot\text{OH}$ による間接光分解のジウロンの半減期 ($t_{1/2 \text{ IP}}$) は、5.8~43 hであった (Table 3)。

これまで、直接光分解または間接光分解のそれぞれにおけるジウロンの半減期を求めたが、実際の河川水中では両方の分解機構が同時に働いている。そこで、河川水中におけるジウロンの光分解全体による半減期 ($t_{1/2 \text{ total}}$) を求めたところ、2.9~5.0 hであった。また、光分解全体における間接光分解の割合を求めたところ、山手橋と樋の詰橋において、41%及び50%であった。その一方で、赤屋川及び黒瀬文化センターでは、間接光分解の割合は、それぞれ12%及び20%と少なくなり、直接光分解による寄与が高い。このことから、山手橋や樋の詰橋といった $\cdot\text{OH}$ 発生源となる物質が多く含まれている河川においては、 $\cdot\text{OH}$ が比

Table 3 Half-life time ($t_{1/2}$) of diuron in river waters collected at Hiroshima prefecture. Solar simulator was used for irradiation to the river water.

| River | Sampling site | $t_{1/2}$ in direct photolysis (h) | $t_{1/2}$ in indirect photolysis (h) | $t_{1/2}$ in total photolysis (h) | Ratio of Indirect to total photolysis (%) |
|--------------|---------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|---|
| Ashida river | Akayagawa | 5.69 | 43.2 | 5.00 | 12 |
| | Yamatebashi | 5.69 | 8.10 | 3.30 | 41 |
| Kurose river | Hinotsumabashi | 5.69 | 5.80 | 2.90 | 50 |
| | Kurose Bunka Center | 5.69 | 23.3 | 4.60 | 20 |

較的多く発生し、それによりジウロンは間接光分解を主要な経路として分解されていくと考えられる。赤屋川では、 $\cdot\text{OH}$ 生成源となる物質が少ないため、黒瀬文化センターでは OH 消失速度定数が大きいため、結果として間接分解の割合が低くなったと言える。

3.4 自然太陽光照射によるジウロンの光分解速度と半減期

2006年の10月、11月、12月にそれぞれ1回ずつ、ジウロンを添加した河川水試料への自然太陽光照射実験を12~25日間行った。積算日射量を横軸に、 $\ln([\text{DCMU}]_t/[\text{DCMU}]_0)$ を縦軸とした場合、得られた回帰式は良好な直線性を示しており、ジウロンが日射量に対して擬一次的に分解していることが分かった。この回帰式の傾きを、日射量に対する分解定数 k_{NS} とすると、それぞれの分解定数は10月では、和泉橋で $5.61 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ MJ}^{-1}$ 、樋の詰橋で $6.01 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ MJ}^{-1}$ となった。同様の実験を11月に Milli-Q 水、並滝寺、樋の詰橋で行い、分解定数 k_{NS} はそれぞれ 3.51×10^{-3} 、 3.36×10^{-3} 、 $4.45 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ MJ}^{-1}$ であった。さらに12月の実験においては、Milli-Q 水、並滝寺、樋の詰橋の分解定数 k_{NS} はそれぞれ 2.30×10^{-3} 、 2.25×10^{-3} 、 $2.23 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ MJ}^{-1}$ であった。

これらの光分解定数を用いて、ジウロンの自然太陽光による半減期 ($t_{1/2 \text{ NS}}$) を求めると、Milli-Q 水では 10.6~24.1 d、並滝寺では 11.1~25.2 d、樋の詰橋では 8.4~19.0 d であった (Table 4)。また、2度目の実験からは Milli-Q 水で 16.2~36.7 d、並滝寺で 16.5~37.6 d、樋の詰橋で 16.7~37.9 d という値を得た。今回の実験は秋季から冬季に実施されたので、春季や夏季に比べて紫外線量が少なく、また曇天や雨天などの気象条件にも大きく左右されるので、疑似太陽光による照射実験 (春季の晴天時正午の光量条件に規格化したもの) に比べて、ジウロンの半減期は数日以上と、

大きな値になった。

3.5 ジウロンの生分解速度と半減期

生分解実験に用いた河川水試料の pH および主要化学成分濃度を Appen. 2 に記す。生分解実験の結果、最大90日経過後に、並滝寺及び樋の詰橋の河川水試料において、それぞれ5%及び7%のジウロンが分解した。これより求めた分解速度定数 k_{BD} は、並滝寺及び樋の詰橋の試料において、それぞれ $8.51 \times 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ 及び $1.15 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$ であり、生物学的半減期はそれぞれ 814 d 及び 602 d であった (Table 4)。この結果から、河川水中でジウロンの生分解は非常に遅いことが示された。

3.6 ジウロンの光分解産物

超純水に硝酸ナトリウムを 3 mM 及びジウロンを 10 mg L^{-1} になるように添加した溶液に、疑似太陽光照射装置を用いて12時間照射し、その DOC 及びジウロン濃度変化を測定した。その結果、12時間の照射を経てジウロン濃度が約70%に減少しているのに対し、溶液中 DOC 濃度は $\pm 5\%$ の変動内でほとんど変化が見られず、ジウロンは CO_2 まで光分解されないことが示唆された。そこで、LC-MS を用いてその分解産物を分析した。LC クロマトグラムにおいて、分解産物がジウロンのピーク (保持時間 18 min) よりも前に、保持時間 4.2 min と 4.9 min に顕著なピーク (Products A, B) が光照射2時間後から検出され、主要な初期生成物であると考えられた (Table 5)。これらのマススペクトルから、二つの化合物とも分子量 214 にピークが得られ、これらが直接光分解によって生成された分解産物、3-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-ジメチル尿素及び 3-(4-クロロ-3-ヒドロキシフェニル)-ジメチル尿素であることを確認した。Jirkovsky *et al.* (1997) は、ベンゼン環に付加している塩素が水酸基に置換したこれら二つの異性体が、

Table 4 Half-life time ($t_{1/2}$) of diuron in the Kurose river water when the water sample containing 10 mg L^{-1} of diuron was irradiated by natural sunlight or biodegraded in dark.

| Sampling site in the Kurose river | $t_{1/2}$ in the natural sunlight irradiation (day) | | | $t_{1/2}$ in the biodegradation (day) |
|-----------------------------------|---|----------|----------|---------------------------------------|
| | October | November | December | |
| Namitakiji | - | - | - | 814 |
| Izumibashi | 10.1 | 24 | 37.6 | - |
| Hinotsumebashi | 9.3 | 18.1 | 37.9 | 602 |

Table 5 Detection and qualification of photodegradation products of diuron.

| Instrument used | Product # | Degradation method | Retention time (min) | Chemical structure estimated |
|-----------------|-----------|---|----------------------|---|
| HPLC or LC-MS | A | Solar simulator Natural sunlight | 4.2* (4.2)** | 3-(3-chloro-4-hydroxyphenyl)-dimethylurea |
| | B | Solar simulator Natural sunlight | 4.6 (4.9) | 3-(4-chloro-3-hydroxyphenyl)-dimethylurea |
| | C | Solar simulator Natural sunlight Biodegradation | 6.5 (11.4) | ? |
| | D | Solar simulator Natural sunlight Biodegradation | 8.3 (13.5) | ? |
| | E | Solar simulator Natural sunlight | 16.3 (30.8) | ? |
| | F | Solar simulator Natural sunlight | 17.1 | ? |
| GC-MS | G | Natural sunlight Biodegradation | 21.1 | 3,4-dichloroaniline |

*: Retention time in HPLC analysis
 **: Retention time in LC-MS analysis

ジウロンの主要な直接光分解産物として得られることを報告している。一方で、他の分解産物 (Products C-F, 保持時間11.4 min, 13.5 min, 17.4 min 及び 30.8 min) に関しては、生成量が小さく、マススペクトルにおいて十分なピーク強度が得られなかったため、同定することができなかった。本実験は、酸化剤である OH^\cdot が比較的低濃度の反応系であるので、ベンゼン環の開裂や尿素基とベンゼン環の開裂と言った構造変換ではなく、尿素基の脱メチル反応やベンゼン環の二つの塩素基の水酸基置換反応が生じていると推察された。

次に、自然太陽光照射による光分解実験においては、HPLCを用いて分解産物を分離分析した。試料は、2006年11月の太陽光を照射したものをを用いた。その結果、保持時間4.2 min, 4.6 min, 6.5 min, 8.3 min, 16.3 min 及び17.1 min にそれぞれ分解産物と思われるピーク (Products A-F) を確認した (Table 5)。保持時間4.2及び4.6 min のピークは、それぞれ LC-MS 分析時の保持時間4.2 min の3-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-ジメチル尿素, 4.9 min の3-(4-クロロ-3-ヒドロキシフェニル)-ジメチル尿素に相当することを確認した。保持時間6.5 min, 8.3 min 及び16.3 min の分解産物は、LC-MS 分析時の保持時間11.4 min, 13.5 min 及び30.8 min のピークと同等な物質であると考えられる。

GC-MS を用いた分解生成物の同定定量の結果、保持時間21.1 min に3,4-DCA を同定することができた

(Product G)。しかし、この物質は後述するように分解速度が速いため、ジウロンの分解により生成したとしても環境中では低濃度で推移すると考えられる。

自然太陽光 (2006年12月, 照射日数: 25日) の積算日射量に従って分解産物の HPLC ピーク強度 (面積) がどのように変化するかを調べた。試料として、並滝寺および樋の詰橋の河川水および Milli-Q 水を用い、これに 10 mg L^{-1} のジウロンを添加して照射実験を行った。Fig. 4に示すように、HPLC 保持時間6.5 min (Fig. 4 a; Product C) や17.1 min (Fig. 4 d; Product F) の物質は、すべての河川水試料および Milli-Q 水中で、積算日射量の増加に伴い同じようにピーク強度は増加した。一方で、保持時間8.3 min (Fig. 4 b; Product D) の物質は試料水によって違いが見られ、樋の詰橋の河川水では積算日射量とともに増加したが、並滝寺の河川水および Milli-Q 水では増加は見られなかった。保持時間16.3 min (Fig. 4 c; Product E) の物質は、両者の中間にあり、樋の詰橋河川水で最も多く増加したが、並滝寺や Milli-Q 水においても多少増加した。これらの違いは、寄与している光分解過程の違いによるものであると考えられる。並滝寺は黒瀬川の最上流に位置し、最も汚染の影響の少ない地点であり、 OH^\cdot の発生源である NO_2^- や NO_3^- 濃度は低かった (Appen. 2)。したがって、並滝寺河川水における間接光分解の寄与は直接光分解に比べて小さいものと言える。樋の詰橋河川水では、間接光分解過程も重要な過程である (Table 3) が、それ

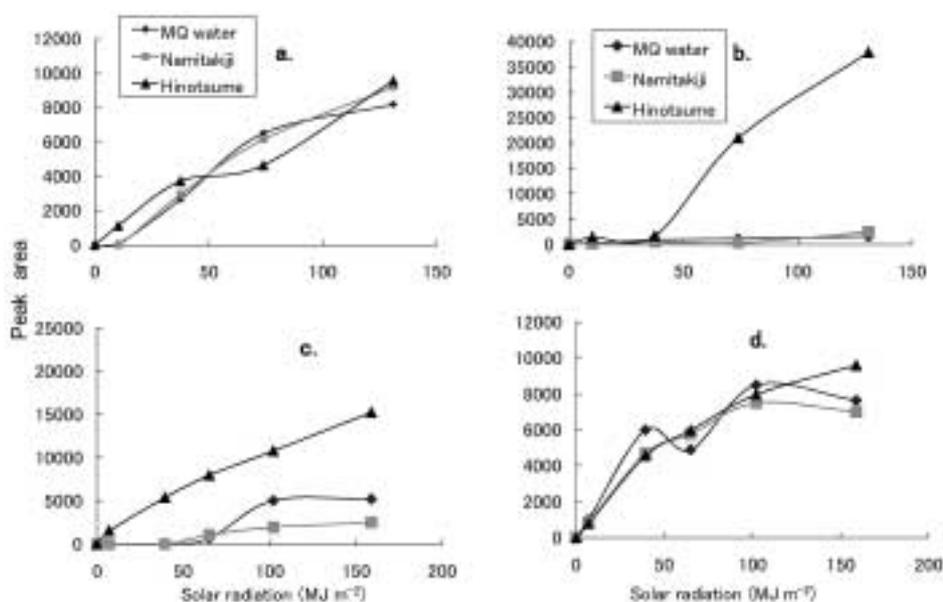


Fig. 4 Temporal change of generated degradation products of diuron in the Milli-Q and river waters irradiated by natural sunlight in December 2006 at Higashi-Hiroshima. The HPLC peak areas of each degradation product are plotted with accumulated solar radiation. a. the product C, b. the product D, c. the product E and d. the product F.

にもかかわらず、保持時間6.5 min や17.1 min の物質 (Product C, F) のピーク強度は、並滝寺河川水や Milli-Q 水のそれとほとんど変わらない。それゆえ、これらの物質は主に直接光分解によって生成する物質であると考えられる。これに対し、保持時間8.3 min の物質 (Product D) は、樋の詰橋河川水においてのみ多く発生するので、主に間接光分解によって生成する物質と考えられる。また保持時間16.3 min の物質 (Product E) は、主に間接光分解によって生成するものの、直接光分解によっても多少発生する。なお、保持時間4.2 min 及び4.6 min の物質 (Product A, B) は、すべての河川水試料および Milli-Q 水中で生成するため、主に直接光分解によって生成すると考えられる。

3.7 ジウロンの生分解生成物

生分解実験で得られた分解産物を HPLC で調べたところ、保持時間6.5 min と8.3 min に分解物ピーク (Products C, D) を確認することができた (Table 5)。Cullington and Walker (1999) や Goody et al. (2002) の報告から、生分解においても尿素基の脱メチル反応が主経路であることが示唆されており、本研究においてもこうした生成物が検出されたと思われる。また、保持時間から光分解過程においても確認さ

れた物質であると考えられ、両分解過程において同じ物質が生成されていることも示唆された。3,4-DCA も GC-MS によりその存在が確認された。Cullington and Walker (1999) は土壌細菌によって3,4-DCA が生成されたことを報告している。

3.8 3,4-DCA の光分解速度、半減期、分解産物

ジウロンの主要な分解産物である3,4-DCA について自然太陽光による光分解実験を行った。3,4-DCA の初期濃度 (10 mg L^{-1}) に対する経過日数による濃度減少を調べた結果、14日後には約90%の3,4-DCA が分解した。したがって、3,4-DCA はジウロンに比べて光分解速度が速く、光化学的に分解されやすい物質であることが分かった。3,4-DCA の光分解はジウロン同様、試料によって分解速度に差があり、2日経過後に Milli-Q 水で35%、並滝寺河川水で36%、樋の詰橋河川水で64%が分解し、さらに7日経過後には Milli-Q 水と並滝寺河川水で74%、樋の詰橋河川水で85%が分解した。樋の詰橋の試料において分解が速いのは、3,4-DCA の直接光分解に加えて OH による間接光分解によって分解が促進されたためと考えられる。

また、積算日射量を横軸に、分解初期の $\ln([3,4\text{-DCA}]/[3,4\text{-DCA}]_0)$ を縦軸にとった回帰式は直線性を示し、擬一次的に分解した。分解定数 $k_{3,4\text{-DCA}}^{\text{NS}}$ は、

Milli-Q 水で $2.99 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ MJ}^{-1}$ 、並滝寺河川水で $3.04 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ MJ}^{-1}$ 、樋の詰橋河川水で $4.00 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ MJ}^{-1}$ となった。半減期は、Milli-Q 水と並滝寺河川水で 1.2～2.8 d、樋の詰橋河川水では 0.9～2.1 d であった。

天然水表面および排水中において 3,4-DCA は比較的分解されにくく、主に光化学的に分解されるとされる (European Chemicals Bureau, 2006)。その分解産物として、3,3',4,4'-テトラクロロアゾベンゼン、4-クロロアニリン、アニリン、5-アミノ-2-クロロフェノールなどの報告がある (Moilanen and Crosby, 1972; Othmen and Boule, 1999)。本研究では、3,4-DCA の光分解実験からは、その分解産物を確認することはできなかった。

4. 結 論

本研究では、広島県河川水中のジウロン濃度を測定し、場所や季節による変動要因を検討した。また、ジウロンの河川水中での動態について、疑似太陽光および自然太陽光での光分解実験、生分解実験の3つを行うことで、ジウロンの河川水中での分解特性を解明した。

本研究の結果から、水田以外の農耕地、家庭、その他非農耕地から主に排出されたジウロンは、河川水中で太陽光や生物により分解作用を受けるが、特に太陽光による分解が顕著であると推察された。しかし、河川表面水中ジウロンの光分解による半減期は数時間～数十日の範囲であるのに対し、広島県の多くの河川の流路延長は比較的短いので、5～6日以内には瀬戸内海に輸送されると考えられる。したがって、ジウロンの一部は未分解の状態、特に冬季においてはほとんど分解されずに、瀬戸内海に流入すると考えられる。すなわち、船底塗料剤として使用されたジウロンの海水への溶出 (Okamura, 2002) のほかに、河川から供給されたジウロンも、沿岸水の汚染に深く関与している可能性がある。ジウロンは、広島県のみならず全国的に広く用いられている除草剤であるので、瀬戸内海を含む日本沿岸でジウロンによる汚染が進行していることが予想される。今後、沿岸におけるジウロンの負荷量、動態、水界生態系への影響を評価することが重要である。

謝 辞

本研究の一部は、日本地球化学会第54回年会 (2007年9月19日) にて発表した。河川水の採取及び分析にあたり、広島大学

大学院生物圏科学研究科の環境化学・環境分析化学研究室の学生のご協力をいただいたので、ここに感謝の意を表す。LC-MS 分析にあたっては、広島大学自然科学研究支援開発センターの共同利用機器である LC-MS を使用したので、感謝申し上げます。

文 献

- 安全衛生情報センター (2008) 化学物質情報, 製品安全データシート, ジウロン. http://www.jaish.gr.jp/user/anzen/kag/kag_main01.html, 2009年11月.
- 新垣雄光・三宅隆之・柴田美智恵・佐久川 弘 (1998) 雨水・霧水中に生成するヒドロキシルラジカル量の計測. 日本化学会誌, **9**, 619-625.
- 新垣雄光・三宅隆之・柴田美智恵・佐久川 弘 (1999) 雨水・霧水中における OH ラジカルの光化学的生成および消失応機構. 日本化学会誌, **5**, 335-340.
- Blanchoud, H., Farrugia, F. and Mouchel, J. M. (2004) Pesticide uses and transfers in urbanised catchments. *Chemosphere*, **55**, 905-913.
- Brezonik, P. L. and Brekken, J. F. (1998) Nitrate-induced photolysis in natural waters: controls on concentrations of hydroxyl radical photo-intermediates by natural scavenging agents. *Environmental Science & Technology*, **32**, 3004-3010.
- Cullington, J. E. and Walker, A. (1999) Rapid biodegradation of diuron and other phenylurea herbicides by a soil bacterium. *Soil Biology and Biochemistry*, **31**, 677-686.
- Derbalah, A. S. H., Nakatani, N. and Sakugawa, H. (2003) Distribution, seasonal pattern, flux and contamination source of pesticides and nonylphenol residues in Kurose River water, Higashi-Hiroshima, Japan. *Geochemical Journal*, **37**, 217-232.
- European Chemicals Bureau (2006) Summary Risk Assessment report: 3,4-Dichloroaniline (3,4-DCA). *European Union Risk Assessment Report*, pp. 17.
- Fernandez-Alba, A. R., Hernando, M. D., Piedra, L. and Chisti, Y. (2002) Toxicity evaluation of single and mixed antifouling biocides measured with acute toxicity bioassays. *Analytica Chimica Acta*, **456**, 303-312.
- Giacomazzi, S. and Cochet, N. (2004) Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere*, **56**, 1021-1032.
- Goody, D. C., Chilton, P. J. and Harrison, I. (2002) A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil. *The Science of the Total Environment*, **297**, 67-83.
- Haynes, D., Muller, J. and Carter, S. (2000) Pesticide and herbicide residues in sediments and sea grasses from the Great Barrier Reef world heritage area and Queensland coast. *Marine Pollution Bulletin*, **41**, 279-287.
- 広島大学気象観測システム (2006) <http://home.hiroshima-u.ac.jp/hirodas/>, 2009年11月.
- 広島県防災情報システム (2004) <http://www.bousai.pref.hiroshima.jp/hdis/index.jsp>, 2009年11月.

- Jirkovsky, J., Faure, V. and Boule, P. (1997) Photolysis of diuron. *Pesticide Science*, **50**, 42–52.
- 金澤純 (1992) 農業の環境科学—農業の環境中動態と非標的生物への影響. 合同出版, pp. 310.
- 経済産業省製造産業局化学物質管理課 (2004) 平成14年度および15年度農業に係る適用対象別・対象化学物質別の届出外排出量推計結果. http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/, 2009年11月.
- 国土交通省水文水質データベース (2004) <http://www1.river.go.jp/>, 2009年11月.
- Macounova, K., Krysova, H., Ludvik, J. and Jirkovsky, J. (2003) Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO₂ particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **156**, 273–282.
- Malato, S., Caceres, J., Fernandez-Alba, A. R., Piedra, L., Hernando, M. D., Aguera, A. and Vial, J. (2003) Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: evaluation of main intermediates and toxicity. *Environmental Science & Technology*, **37**, 2516–2524.
- Mazellier, P., Jirkovsky, J. and Bolte, M. (1997) Degradation of diuron photoinduced by iron (III) in aqueous solution. *Pesticide Science*, **49**, 259–267.
- McMahon, K., Bengtson, N. S., Eaglesham, G. and Negri, A. (2005) Herbicide contamination and the potential impact to seagrass meadows in Hervey Bay, Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, **51**, 325–334.
- Moilanen, K. W. and Crosby, D. G. (1972) Photodecomposition of 3'4'-dichloropropionanilide (propanil). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **20**, 950–953.
- Mopper, K. and Zhou, X. (1990) Hydroxyl radical photoproduction in the sea and its potential impact on marine processes. *Science*, **250**, 661–664.
- Nakatani, N., Hashimoto, N. and Sakugawa, H. (2004) An evaluation of hydroxyl radical formation in river water and the potential for photodegradation of bisphenol A. *Geochemical Investigations in Earth and Space Science*, **7**, 233–242.
- Negri, A., Vollhardt, C., Humphrey, C., Heyward, A., Jones, R., Eaglesham, G. and Fabricius, K. (2005) Effects of herbicide diuron on the early life history stages of coral. *Marine Pollution Bulletin*, **51**, 370–383.
- Nitschke, L. and Schüssler, W. (1998) Surface water pollution by herbicides from effluents of waste water treatment plants. *Chemosphere*, **36**, 35–41.
- 日本植物防疫協会 (2004) 農業要覧2004. 日本植物防疫協会, pp.744.
- 小倉亜紗美・中坪孝之 (2004) 人口増加地域における河川の有機汚濁の経年変化とその原因: 東広島市黒瀬川におけるケーススタディー. *自然環境科学研究*, **17**, 29–36.
- Okamura, H. (2002) Photodegradation of the antifouling compounds Irgarol 1051 and diuron released from a commercial paint. *Chemosphere*, **48**, 43–50.
- Okamura, H., Aoyama, I., Ono, Y. and Nishida, T. (2003) Antifouling herbicides in the coastal waters of western Japan. *Marine Pollution Bulletin*, **47** (1-6), 59–67.
- Omae, I. (2003) General aspects of tin-free antifouling paints. *Chemical Reviews*, **103**, 3431–3448.
- Othmen, K. and Boule, P. (1999) Photochemical behavior of dichloroanilines in water and formation of aminochlorophenoxazones. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **121**, 161–167.
- Revitt, D. M., Ellis, J. B. and Llewellyn, N. R. (2002) Seasonal removal of herbicides in urban runoff. *Urban Water*, **4**, 13–19.
- RPA (Risk & Policy Analysts Limited) (2000) Socio-Economic Impacts of the Identification of Priority Hazardous Substances under the Water Framework Directive. *Final Report. Prepared for European Commission Directorate-General Environment*. Norfolk, UK, pp. 121.
- Salvestrini, S., Cerbo, P. D. and Capasso, S. (2002) Kinetics of the chemical degradation of diuron. *Chemosphere*, **48**, 69–73.
- Takeda, K., Takedoi, H., Yamaji, S., Ohta, K. and Sakugawa, H. (2004) Determination of hydroxyl radical photoproduction rates in natural waters. *Analytical Sciences*, **20**, 153–158.
- 竹田一彦・進藤宏隆・中谷暢丈・佐久川弘 (2005) 河川水における溶存化学成分からのヒドロキシルラジカルの光化学的生成に関する研究. *水環境学会誌*, **28**, 509–513.
- Tanaka, F. S., Hoffer, B. L. and Wien, R. G. (1986) Photolysis of 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (diuron) in dilute aqueous solution. *Toxicological and Environmental Chemistry*, **11**, 261–269.
- Thomas, K. V., Fileman, T. W., Readman, J. W. and Waldox, M. (2001) Antifouling paint booster biocides in the U. K coastal environment and potential risk of biological effects. *Marine Pollution Bulletin*, **42**, 677–688.
- Tixier, C., Sancelme, M., Bonnemoy, F., Cuer, A. and Veschambre, H. (2001) Degradation products of a phenylurea herbicide, diuron: synthesis, ecotoxicity, and biotransformation. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **20**, 1381–1389.
- Vroumsia, T., Steiman, R., Seigle-Murandi, F., Benoit-Guyod, J. -L. and Khadrani, A. (1998) Biodegradation of three substituted phenylurea herbicides (chlortoluron, diuron, and isoproturon) by soil fungi. A comparative study. *Chemosphere*, **33**, 2045–2056.
- Watanabe, T., Yuyama, I. and Yasumura, S. (2006) Toxicological effects of biocides on symbiotic and aposymbiotic juveniles of the hermatypic coral *Acropora tenuis*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **339**, 177–188.
- Zhou, X. and Mopper, K. (1990) Determination of photochemically produced hydroxyl radicals in seawater and freshwater. *Marine Chemistry*, **30**, 71–88.

Appen. 1 The pH, conductivity and concentrations of DOC and major inorganic ions in the river water samples collected in Hiroshima prefecture.

| River | | pH | Conductivity (S/m) | DOC (mg L ⁻¹) | Cl ⁻ (μM) | NO ₃ ⁻ (μM) | NO ₂ ⁻ (μM) | SO ₄ ²⁻ (μM) | Na ⁺ (μM) | K ⁺ (μM) | Ca ²⁺ (μM) | Mg ²⁺ (μM) |
|----------------|---------------|-----------|-----------------------|------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Ashida river | | | | | | | | | | | | |
| Akayagawa | Ave. | 7.9 | 90.2 | 2.1 | 222 | 1.8 | 40 | 88 | 286 | 70 | 218 | 88 |
| | (Min. - Max.) | (7.5-9.2) | (8.81-11.6) | (1.4-2.7) | (178-242) | (0.27-4.7) | (04-67) | (40-82) | (228-320) | (68-96) | (168-248) | (81-120) |
| Yamatabashi | Ave. | 8.2 | 95.6 | 2.0 | 276 | 1.4 | 96 | 203 | 837 | 73 | 285 | 87 |
| | (Min. - Max.) | (7.8-8.6) | (10.8-26.6) | (1.4-2.4) | (177-537) | (0.01-3.0) | (46-70) | (526-426) | (305-1306) | (82-98) | (226-415) | (61-158) |
| Kurose river | | | | | | | | | | | | |
| Mizou | Ave. | 7.5 | 25.3 | 2.5 | 330 | 1.3 | 94 | 94 | 526 | 73 | 237 | 68 |
| | (Min. - Max.) | (7.1-8.6) | (10.4-20.8) | (1.4-3.6) | (290-532) | (0.01-11) | (39-149) | (58-162) | (328-810) | (51-104) | (248-428) | (50-84) |
| Hinotsumebashi | Ave. | 7.4 | 25.0 | 2.7 | 300 | 1.2 | 182 | 303 | 820 | 98 | 287 | 12 |
| | (Min. - Max.) | (7.3-7.6) | (16.5-40.8) | (2.1-3.5) | (451-1218) | (0.01-27) | (83-284) | (155-977) | (867-1508) | (77-122) | (306-684) | (81-87) |

Appen. 2 The pH and concentrations of DOC and major inorganic ions in river waters used for photo-and bio-degradation experiments.

| River | Date of sampling | Degradation process | pH | DOC (mg L ⁻¹) | Cl ⁻ (μM) | NO ₃ ⁻ (μM) | NO ₂ ⁻ (μM) | SO ₄ ²⁻ (μM) | NH ₄ ⁺ (μM) | Na ⁺ (μM) | K ⁺ (μM) |
|---------------------|------------------|----------------------------------|------|------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| Ashida river | | | | | | | | | | | |
| Akayagawa | 2005.10.11 | Solar simulator | 7.2 | n.a. | 189 | n.d. | 36 | 65 | n.a. | n.a. | n.a. |
| Yamatabashi | 2005.10.11 | Solar simulator | 7.5 | 1.6 | 595 | 2.7 | 86 | 381 | n.a. | n.a. | n.a. |
| Kurose river | | | | | | | | | | | |
| Namitakiji | 2006.11.02 | Natural sunlight, Biodegradation | 7.3 | 1.7 | 116 | 0 | 2.7 | 31 | 8.1 | 171 | 26.6 |
| | 2006.12.09 | Natural sunlight | n.a. | 0.09 | 116 | 0 | 0.9 | 24 | n.a. | n.a. | n.a. |
| Izumbashi | 2006.9.28 | Natural sunlight | 7.2 | 1.3 | 321 | n.d. | 83.8 | 95.1 | n.a. | n.a. | n.a. |
| Hinotsumebashi | 2006.7.12 | Solar simulator | 7.5 | 1.9 | 564 | 26 | 100 | 445 | n.a. | n.a. | n.a. |
| | 2006.9.28 | Natural sunlight | 6.9 | 1.7 | 709 | n.d. | 107.7 | 645 | n.a. | n.a. | n.a. |
| | 2006.11.02 | Natural sunlight, Biodegradation | 7.1 | 2.8 | 1131 | 14.4 | 156.5 | 1428 | 218 | 433 | 167 |
| | 2006.12.09 | Natural sunlight | n.a. | 1.6 | 830 | 8.9 | 94.7 | 601 | n.a. | n.a. | n.a. |
| Kurose Bunks Center | 2006.7.12 | Solar simulator | 7 | 1.7 | 428 | 7.9 | 106 | 312 | n.a. | n.a. | n.a. |

n.a.: not analyzed
n.d.: not detected